



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO ENTRE O ÍON METÁLICO
Fe(III) E A TURFA DECOMPOSTA FINA**

THUANY MAYARA FERREIRA

Florianópolis
novembro/2015

Thuany Mayara Ferreira

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO ENTRE O ÍON METÁLICO Fe(III) E A
TURFA DECOMPOSTA FINA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Bruno Szpoganicz

Florianópolis
11/2015

Thuany Mayara Ferreira

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO ENTRE O ÍON METÁLICO Fe(III) E A
TURFA DECOMPOSTA FINA**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Orientador

Prof. Dr. Luis Otávio de Brito Benetoli

Dr. Robson da Silva Oliboni

Florianópolis
novembro/2015

AGRADECIMENTOS

O momento de agradecer é a hora em que reconhecemos todas as partes que nos compõem. De olhar todas elas e ver que nunca são construídas sozinhas, mas com a ajuda de pessoas muito especiais. Todas elas fazem com que crescamos e que nos fazem querer ser melhores para nós mesmos e para o redor, onde construímos ideologias e nos sentimos amados. A todas as diversas pessoas só posso agradecer imensamente por me apoiar, fazer rir, pelo carinho, por a extrema paciência com a minha teimosia imensa, pela compreensão de minha ausência, pelo aprendizado, pelos momentos bons, pelos ruins, pois sem elas não saberíamos o que são momentos bons, pelos cafés, cervejas, almoços, conversas, toda e qualquer forma de afeto.

Todas essas pessoas que fazem uma parte de mim; Família, amigos, Lab 311, professores, dentre alguns deles: Mãetilde, Pai Ferreira, Mano, Mana's, Vózinhas, Vôzinho, Tias, Tios, Alex Roger, Amanda Freitas, Bruno Matos, Bruno Szpoganicz, Cacah de Quadros (in memoriam), Callu Bamberg, Dandara dos Santos, Dalila Lovato, Enzo, Evelyn Broering, Fábila Martins, Fabiana Brascher, Fernanda Rodrigues, Ghislaine Takashima, Iasminy Brasil, Indyanara Carboni, Ingrid Broering, João Paulo Winiarski, Juana Stollmaier, Mateus Feldhaus, Marília Reginato, Mayara Gomes, Natália Hoepers, Otávio Bittencourt, Patrícia Felipe, Poli, Seu Tadeu, Siara Silvestri, Suéli Bonafim, Thiago Guimarães, Vitória Canedo, Vicente Rodrigues, Willian Demos. Aos companheiros de todas as horas, meus amados animais Punk/Tota, Queen e Mau.

Quero agradecer também a banca, professor Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli e o Dr. Robson da Silva Oliboni, pelas observações, disponibilidade para ler esse trabalho e contribuições.

Um enorme e afetuoso obrigada!

*“Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar,
ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender.”
(Blaise Pascal)*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Turfa	14
2.1.1 Formação das turfas	15
2.1.2 Classificação das turfas	17
2.1.3 Substâncias húmicas	18
2.1.4 Interação com metal	20
2.1.5 Constante de equilíbrio	21
2.2 Micronutrientes	22
2.2.1 Ferro	22
3 OBJETIVOS	24
3.1 Objetivo geral	24
3.2 Objetivos específicos	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 Soluções	25
4.2 Padronização da solução por titulação clássica	25
4.2.1 Padronização da solução de Fe(III)	26
4.3 Padronização das soluções por titulação potenciométrica	27
4.3.1 Padronização das soluções de KOH e HCl	27
4.4 Preparo da amostra de TDF	28
4.5 Equipamentos	28
4.5.1 Titulador potenciométrico	28
4.5.2 Espectrofotômetro de Infravermelho	29
4.6 Procedimento experimental	29
4.6.1 Titulação potenciométrica da amostra	29
4.6.2 Infravermelho	30
4.7 Programas computacionais	30
4.7.1 BEST 7	30
4.7.2 Species	32

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Constante de equilíbrio.....	36
5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	38
6 CONCLUSÕES	42
7 REFERÊNCIAS.....	43
8 APÊNDICES	I
Apêndice A.....	I

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos: fenol (1), ácido carboxílico (2), catecol (3), ácido ftálico (4) e ácido salicílico (5).	15
Figura 2. Distribuição, em porcentagem, de turfeiras pelo mundo. Fonte: PARISH et al., (2008). ⁸	16
Figura 3. Formação das turfeiras.....	16
Figura 4. Estrutura para o ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer.	19
Figura 5. Estrutura proposta para o ácido fúlvico.	19
Figura 6. Diferentes interações entre o grupo carboxílico e o Fe(III).	20
Figura 7. Complexação entre os grupos da SH no sistema turfa-M, sendo M o metal.	21
Figura 8. Esquema do procedimento de titulação clássica.....	26
Figura 9. Célula utilizada para a medida potenciométrica.	29
Figura 10. Curva de Gran.....	34
Figura 11. Titulação potenciométrica da amostra de turfa sozinha e complexada ao íon Fe(III) com KOH (0.09864 molL ⁻¹).	35
Figura 12. Gráfico de distribuição das espécies em função da quantidade de ferro total. Onde: cat= catecol, sal= ácido salicílico, carb= ácido carboxílico. As constantes de hidrólise do ferro são -2,67, -6,21, -13,00 e -21,90 para as espécies Fe(OH) ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ e Fe(OH) ₄ ⁻ , respectivamente. ³²	36
Figura 13. Curva modelada, calculada e experimental, através do BEST7.....	38
Figura 14. FTIR da turfa e da turfa com Fe(III) em diferentes faixas de pH (• Turfa, • Turfa + Fe(III) em pH 5, • Turfa + Fe(III) em pH 7 e • Turfa + Fe(III) em pH 9).	39
Figura 15. Banda em 692 cm ⁻¹ , FTIR.	40
Figura 16. νO-Fe em 692 cm ⁻¹	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades em função do grau de humificação.	18
Tabela 2. Parâmetros das titulações potenciométricas.	30
Tabela 3. Dados de entrada fornecidos ao programa BEST7.	31
Tabela 4. Dados obtidos experimentalmente através da titulação potenciométrica e obtidos da literatura.	34
Tabela 5. Quociente e seus devidos logaritmos.	37
Tabela 6. Deslocamentos das bandas do espectro de FTIR.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

Carb – Ácido Carboxílico

Cat – Catecol

EDTA – EthyleneDiamine Tetraacetic Acid (ácido etilenodiamino tetra-acético)

FTIR – Fourier Transform Infrared (Infravermelho com transformada de Fourier)

Sal – Ácido Salicílico

SH – Substâncias Húmicas

TDF – Turfa Decomposta Fina

RESUMO

A turfa tem chamado a atenção durante os últimos anos devido as suas propriedades físico-químicas. Em solos, seu poder de adsorção serve como um mediador de nutrientes. Sua composição consiste em grupos funcionais oxigenados que interagem fortemente com o íon Fe(III). A fim de determinar quais grupos interagem com o íon metálico e as constantes de equilíbrio para as espécies formadas em função do pH, realizou-se titulações potenciométricas e através de cálculos computacionais determinou-se o pKa de cada espécie. Fez-se também caracterizações através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para a confirmação das interações. Percebeu-se que íon metálico Fe(III) interage bem com a turfa em toda a extensão de pH, principalmente na região ácida. Conforme o pH aumenta as hidrolises do ferro começam a prevalecer e o ferro em excesso precipita, ficando menos disponível para interagir com a turfa. A espécie que mais interage com o íon metálico Fe(III) na faixa de pH ácida é $[\text{Fe}(\text{HSalicílico})]^{2+}$, chegando a complexar 59,8%, e na faixa de pH alcalina predomina a espécie $[\text{Fe}(\text{Catecol})(\text{Salicílico})(\text{OH})_2]^{3-}$ atingindo cerca de 60%. A importância do estudo da interação da turfa com o ferro está relacionada com o fato do mesmo ser um micronutriente para as plantas. Ele é essencial para fotossíntese, sendo um catalisador na biossíntese da clorofila, é um ativador/componente em enzimas, é importante para a fixação do nitrogênio, além de realizar a transferência de elétrons em sistemas biológicos.

Palavras-chave: Turfa, ferro (III), constante de equilíbrio e micronutriente

1 INTRODUÇÃO

A turfa é um tipo de solo orgânico parcialmente decomposto utilizada por alguns povos há séculos com diferentes objetivos. Uma das aplicações mais visadas era para fins energéticos, porém na atualidade tem-se utilizado muito no setor agrícola, o que despertou o interesse de cientistas.

Suas propriedades físico-químicas são extremamente interessantes. Ela pode absorver cerca de 300% de seu peso em água, seus sítios ativos apresentam diferentes durezas e podem interagir com diferentes metais e moléculas polares e possui uma coloração escura que facilita a germinação de plantas, pois absorve bastante calor e aumenta a atividade microbiana do meio.

Em sua composição são encontradas substâncias húmicas e substâncias não-húmicas que são grandes responsáveis pelo poder de adsorção da turfa. As substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) não possuem estrutura química bem definida, porém, sabe-se que em sua estrutura tem-se presentes grupos orgânicos como ftálicos, fenóis, catecóis, salicílicos e carboxílicos. Para a parte considerada não-húmica, sua estrutura é bem definida e podem ser encontrados betumes (ácidos graxos, ceras e esteroides), carboidratos (principalmente celulose e proteínas) e ligninas (substâncias polifenólicas).

A importância do estudo da interação da turfa com o ferro está relacionada com o fato do mesmo ser um micronutriente para as plantas. Ele é essencial para fotossíntese, sendo um catalisador na biossíntese da clorofila, é um ativador/componente em enzimas, importante para a fixação do nitrogênio, além de realizar a transferência de elétrons em sistemas biológicos.

A deficiência de ferro nas plantas anuais (germinam, florescem e morrem dentro do período de um ano) pode inibir seu crescimento, em arbóreas (frutíferas) ocorre a queda das folhas, diminuição do tamanho dos frutos e amadurecimento precoce, entre outros.

Uma maneira de fixar o ferro no solo é através da utilização de quelatos sintéticos, porém o impacto ambiental destas aplicações pode ser elevado já que

estes agentes quelantes sintéticos são bastante estáveis e podem poluir os solos, rios e lençóis freáticos. A turfa vem como uma alternativa a esses agentes quelantes, pois pode atuar na complexação do ferro em solos, aumentando a biodisponibilidade, uma vez que não permite que o micronutriente seja lixiviado, sem ter grande impacto ambiental. E como o Brasil possui uma reserva de 487 milhões de toneladas de turfa, de acordo com o Ministério de Minas e Energia, o estudo da aplicação desta como adsorvente natural torna-se algo bastante atrativo ambientalmente.

Neste estudo, as interações existentes entre o íon Fe(III) com a turfa decomposta fina (TDF) foram caracterizadas por potenciometria e pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para uma melhor compreensão sobre o comportamento de complexação desse íon com a turfa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Estima-se que 422 milhões de hectares de área do planeta Terra seja coberto por turfeiras; destas somente 4% encontram-se imersas. Mesmo possuindo uma quantidade considerável de turfeiras, as turfás só começaram a ser utilizadas no Brasil na Segunda Guerra Mundial, quando a Estrada de Ferro Central do Brasil foi autorizada a explorar algumas turfeiras no Vale do Paraíba para mover suas locomotivas, em virtude de interrupções no fornecimento do carvão mineral importado. Após normalizada a situação, ouviu-se falar nela novamente somente na crise de petróleo da década de 70.¹

O uso da turfa no Brasil pode ser considerado tardio uma vez que em 226 A.C. os habitantes da costa da Frísia, no Mar do Norte, já utilizavam a mesma como combustível. E há centenas de anos países do hemisfério norte já utilizam a turfa como insumo energético e agrícola.^{1, 2}

Atualmente as turfás são bastante estudadas devido as suas propriedades físico-químicas e são utilizadas para a recuperação ambiental de solos. Dentre esses estudos pode-se citar a pesquisa de FRANCH *et al.*¹, onde a aplicação de turfa foi utilizada como um melhorador de solos na etapa final do processo de recuperação ambiental de áreas exploradas pela mineração de areia na região do Vale do Paraíba, Estado de São Paulo. Outras pesquisas, como a de KRUPKEK *et al.*³ visou as propriedades das substâncias húmicas de turfeiras para empregá-las em fertilizantes organominerais. E a de MELO *et al.*⁴ estudou a capacidade de complexação e de liberação de micronutrientes em amostras de substâncias húmicas de turfás.

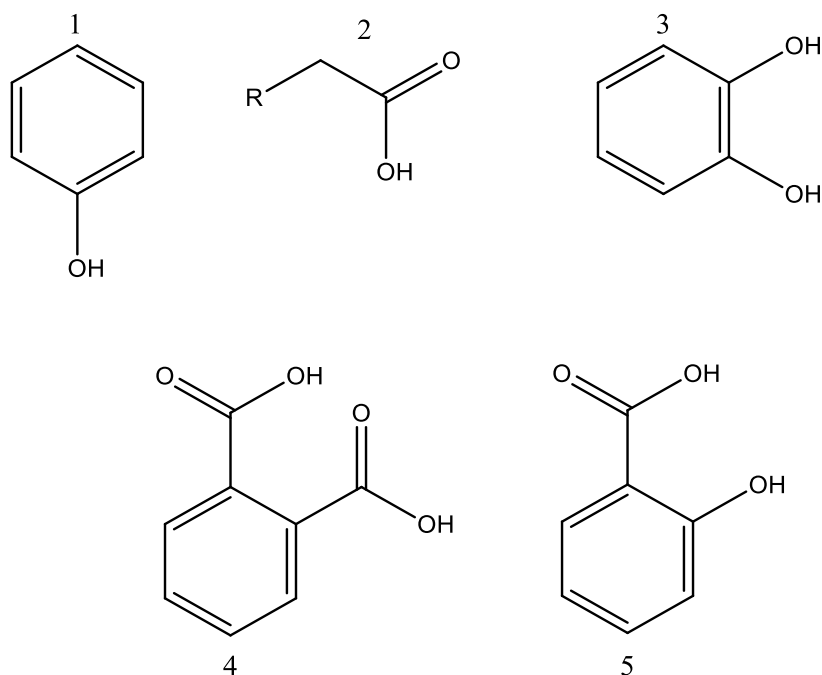
2.1 Turfa

A turfa é uma substância fóssil, orgânica e mineral, originada da decomposição de restos vegetais, encontrada em áreas alagadiças como várzeas de rios, regiões lacustres e planícies costeiras (regiões que fornecem condições adequadas para a formação de depósitos orgânicos). Turfás de diferentes regiões possuem características distintas devido à derivação da decomposição de diferentes tipos de vegetações, além dos diferentes graus de humificação que podem ser encontradas. Desta forma, fisicamente ela é um sólido poroso que apresenta uma coloração que

varia de cinza a preto e as quantidades dos grupos orgânicos que a compõe são variáveis.^{2, 5}

Em sua composição são encontradas substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) e substâncias não-húmicas. As substâncias húmicas (SH) não possuem estrutura química bem definida, porém, sabe-se que em sua estrutura estão presentes grupos orgânicos como ftálicos, fenóis, catecóis, salicílicos e carboxílicos, mostrados na **Figura 1** abaixo. Devido à presença desses grupos funcionais que fornecem a ela uma alta densidade eletrônica, a turfa apresenta a capacidade de adsorver metais de diferentes durezas além de moléculas orgânicas polares. Para a parte considerada não-húmica, sua estrutura é bem definida e pode-se encontrar carboidratos (principalmente celulose e proteínas), ligninas (substâncias polifenólicas) e minerais.^{6, 7}

Figura 1. Grupos: fenol (1), ácido carboxílico (2), catecol (3), ácido ftálico (4) e ácido salicílico (5).

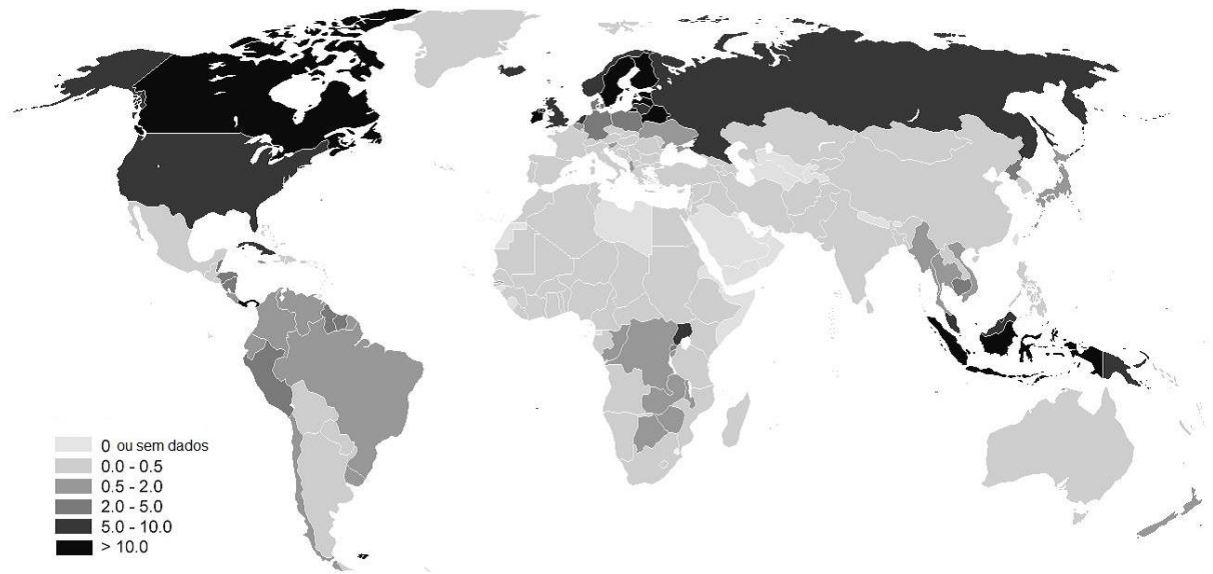


Fonte: A autora (2015).

2.1.1 Formação das turfas

Em locais úmidos situados nas zonas temperadas é onde se observa maior acúmulo de turfa, como observado na **Figura 2**.

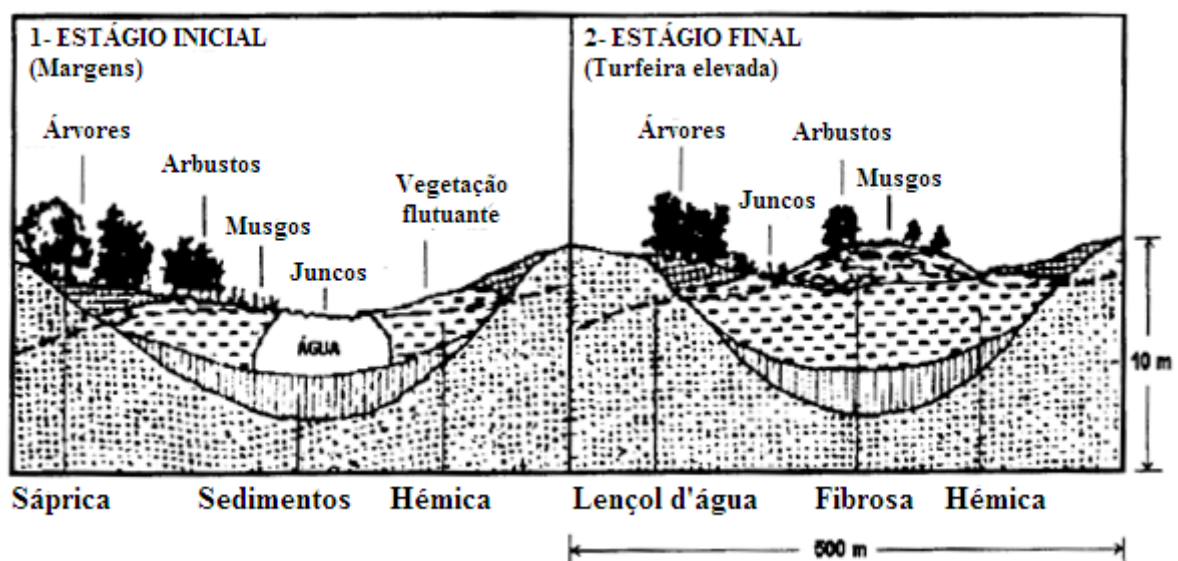
Figura 2. Distribuição, em porcentagem, de turfeiras pelo mundo.



Fonte: HUAT et al., (2014).⁸

Para a formação de turfeiras é necessário que haja deposição de matéria orgânica morta submersa (fator fundamental para a humificação, uma vez que protege a matéria orgânica da rápida oxidação provocada pelo ar, preservando-a parcialmente). A vegetação na margem do rio (árvores, gramíneas, juncos, entre outros) forma um pântano (**Figura 3**). Toda a matéria orgânica submersa tende a ser convertida em turfa através do ataque dos fungos, bactérias e outros microrganismos aeróbicos (biodegradação) e de oxidação.⁹

Figura 3. Formação das turfeiras.

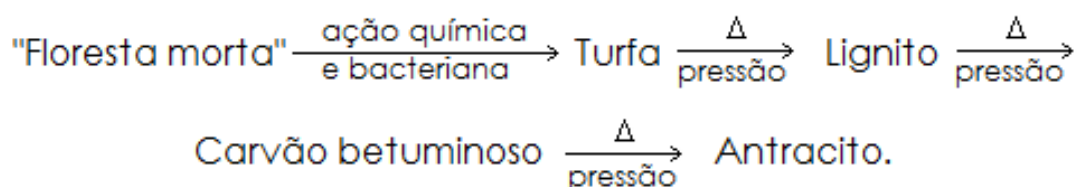


Fonte: Busca no google "Formação de turfeiras". Disponível em: <<http://www.inthemine.com.br/mineblog/?cat=4&paged=2>>.

Os estratos encontrados em regiões mais profundas são provenientes da decomposição das plantas aquáticas. As turfas dessa região serão mais decompostas e mais coloidais, chamadas de turfas sápricas. Já as encontradas nos estratos superiores, provenientes da decomposição de plantas que crescem acima do nível do mar, são mais fibrosas e menos decompostas, por isso, denominam-se turfas fibrosas. E as encontradas entre as duas é um tipo de turfa parcialmente decomposto e com uma quantidade média de fibras, chamada de hêmica.^{2,9.}

Caso o processo de conversão da matéria orgânica proceder ele levará a formação de lignito, carvão e antracito (**Esquema 1**).²

Esquema 1. Fluxograma do processo de conversão da matéria orgânica.



Fonte: A autora (2015).

2.1.2 Classificação das turfas

Pode-se classificar a turfa baseando-se em aspectos como topografia e morfologia, vegetação da superfície e de acordo com suas propriedades químicas e físicas. Uma das classificações mais encontradas na literatura é realizada segundo o grau de decomposição da mesma, demonstrada na primeira e segunda linha da **Tabela 1**. Esta classificação foi proposta pelo sueco Van Post (1980) e está diretamente relacionada ao grau de humificação, ou seja, ao estado físico-químico de conversão dos vegetais em matéria sólida amorfa, não fibrosa.⁹

Tabela 1. Propriedades em função do grau de humificação.

Grau de Humificação	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
Decomposição	<div><div>—</div><div></div><div>→</div><div>+</div></div>									
Coloração da água quando adiciona-se a turfa	Incolor	Castanho de baixa intensidade	Castanho de média intensidade	Castanho intenso	Preto intenso					
Teor em Fibras	<div><div>+</div><div>←</div><div></div><div>→</div><div>—</div></div>									
	Fibrosa			Hémica			Sáprica			

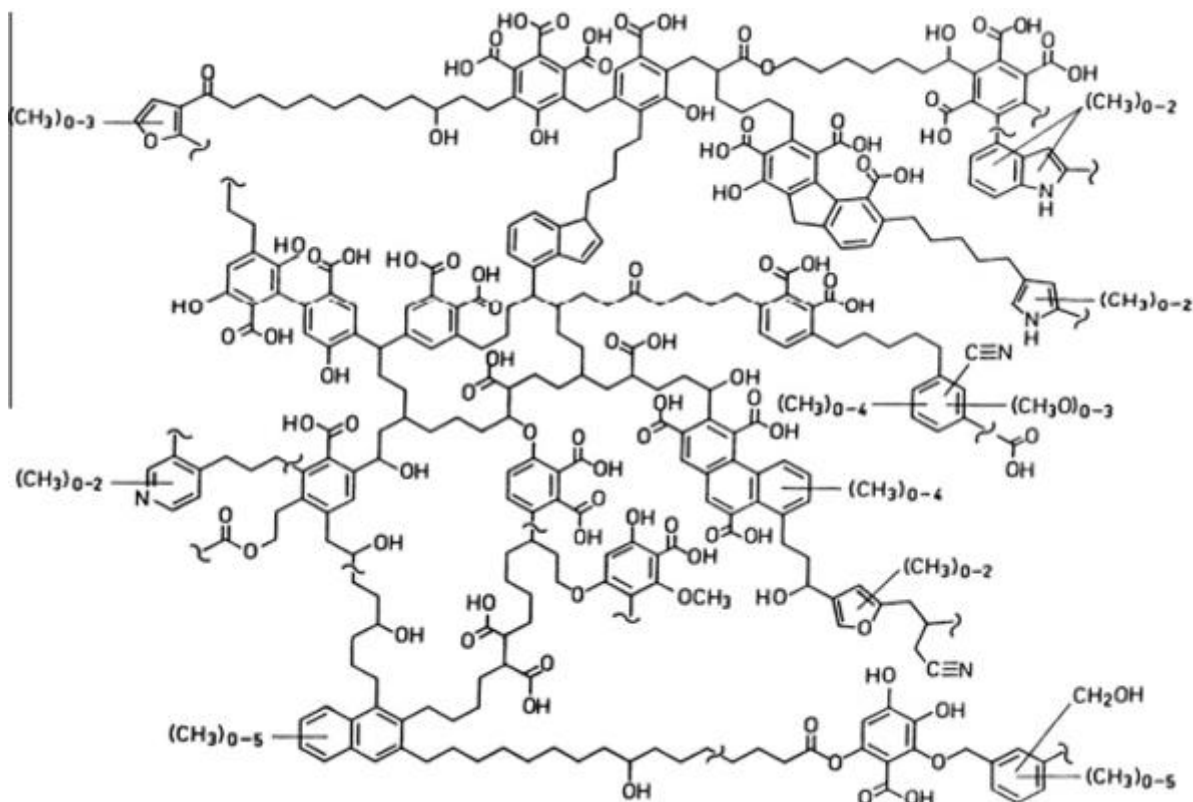
Fonte: A autora (2015).

Tem-se também a classificação dada quanto ao teor de fibras existentes na turfa, como já descrito na **Seção 2.1.1**. Dentro dessa classificação a turfa de objeto de estudo é denominada sáprica, uma vez que seu grau de humificação é de H7 a H10. A turfa foi retirada de turfeiras localizadas na região do Arroio do Silva, Santa Catarina, com profundidade de 0 a 7 m e seu tempo de formação é estimado entre 7 e 10 mil anos segundo estudos geológicos. E devido a essa profundidade a turfa é denominada turfa decomposta fina (TDF)⁶.

2.1.3 Substâncias húmicas

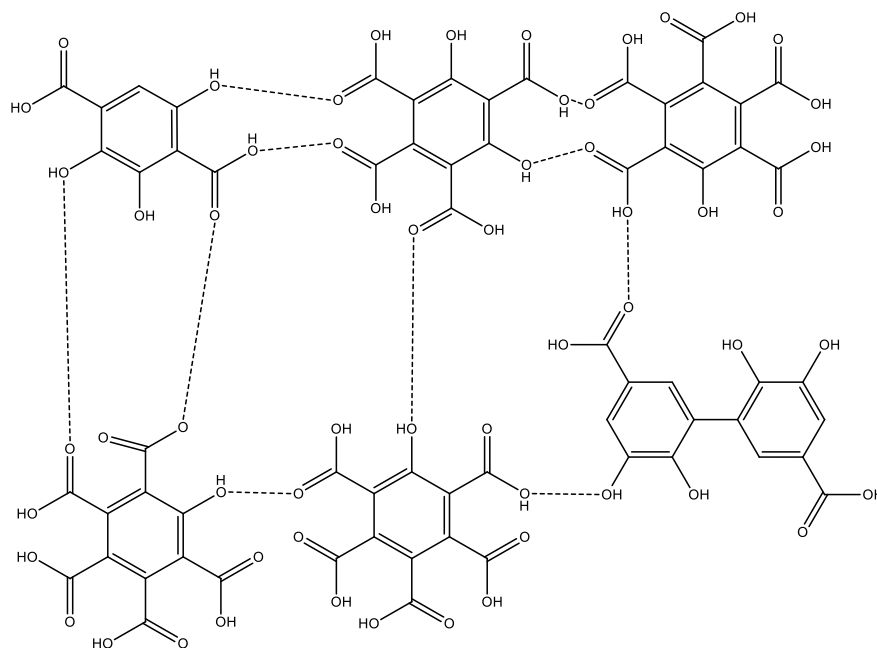
As substâncias húmicas são formadas pelas reações de degradação da matéria viva e por reações complexas de rearranjos. Elas são complexantes muito ativos dos meios naturais.¹⁰ Elas podem ser descritas como macromoléculas hidrofóbicas compostas principalmente de grupos carboxílicos, fenólicos e alguns anéis aromáticos. Sua estrutura ainda não está bem definida. Normalmente são subdivididas em três grandes categorias em função da sua solubilidade em diferentes pH. O ácido húmico tem alta massa molecular e é solúvel em pH básico (**Figura 4**), o ácido fúlvico (**Figura 5**) tem baixa massa molecular e é solúvel em toda faixa de pH e por fim, a humina que não apresenta solubilidade em nenhum dos meios.¹¹

Figura 4. Estrutura para o ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer.



Fonte: SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. (1994) ¹²

Figura 5. Estrutura proposta para o ácido fúlvico.



Fonte: da SILVA (1996).¹¹

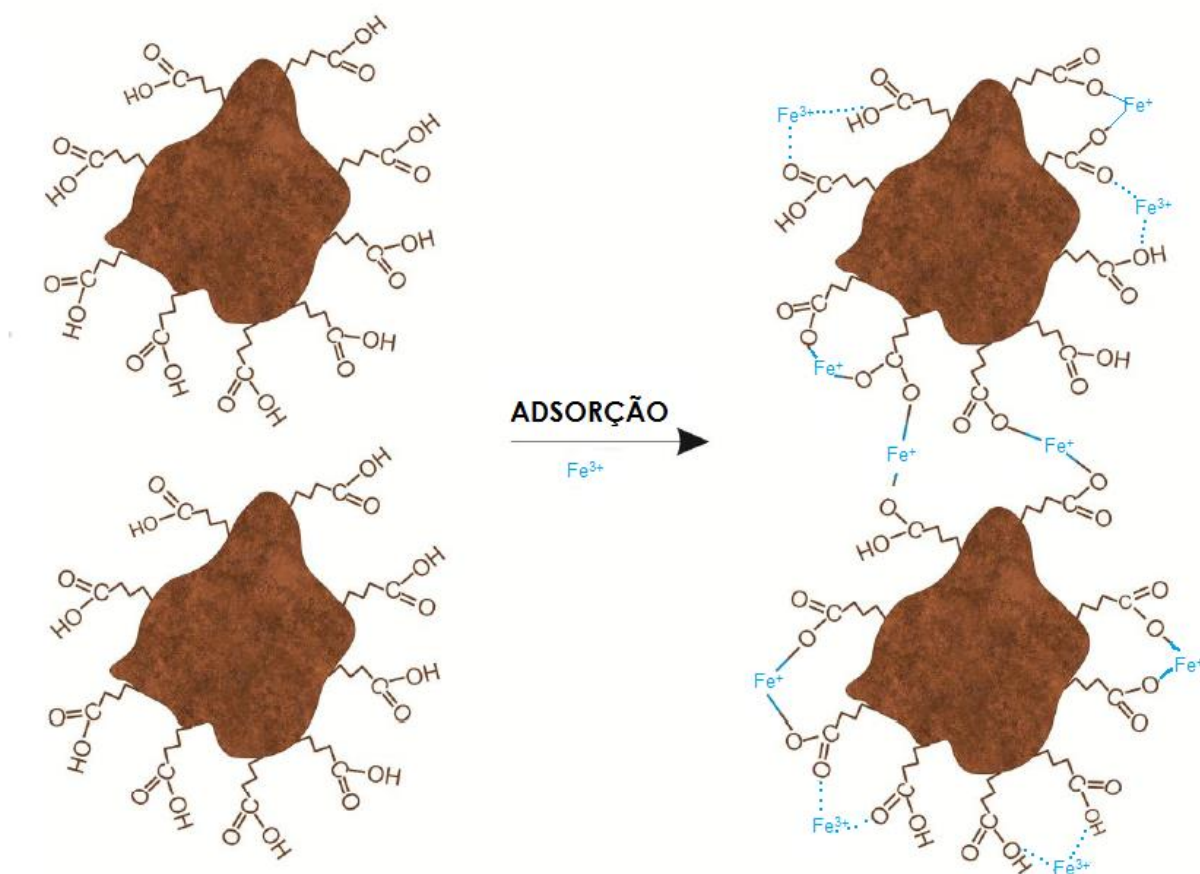
Há várias características que tornam as SH bastante interessantes para serem estudadas. Neste trabalho, as características importantes que serão investigadas são

a capacidade de formar tampão frente a mudanças de pH e as trocas catiônicas, interagindo com íons metálicos formando diferentes complexos, ou quelatos, relativamente estáveis.¹³

2.1.4 Interação com metal

Como a turfa é um sólido contendo diferentes números de sítios, ela apresentará diversos tipos de interações. Cada sítio interage distintamente com um determinado íon metálico. Por exemplo, o grupo orgânico carboxílico, observado na **Figura 6**, que é uma base de Pearson dura, interage mais fortemente com um metal de Pearson duro, como o Fe(III).¹⁴

Figura 6. Diferentes interações entre o grupo carboxílico e o Fe(III).

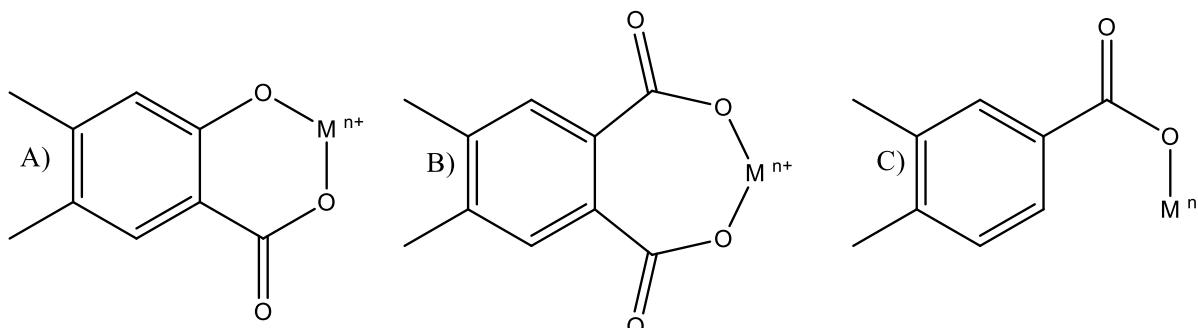


Fonte: BARTCZAK (2015), modificado.¹⁵

Para os demais ligantes presentes na turfa pode-se encontrar o íon metálico ligado de diferentes formas. Na figura a seguir observa-se em **A**, a ligação entre grupos carboxilas e hidroxilas de uma molécula de ácido salicílico. Em **B**, tem-se a

quelação entre dois grupos carboxila, de um ácido carboxílico. E, por fim, em **C**, tem-se a complexação do metal com o grupo carboxila.¹⁴

Figura 7. Complexação entre os grupos da SH no sistema turfa-M, sendo M o metal.



Fonte: SILVA e MEDONÇA (2007).¹⁶

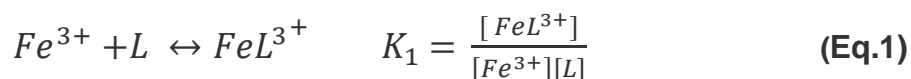
A estabilidade do complexo turfa-M depende de diversos fatores. Dentre eles, pode-se citar: natureza da turfa, concentração dos ligantes, se há ou não outros metais em solução, pH, força iônica e temperatura.¹⁴

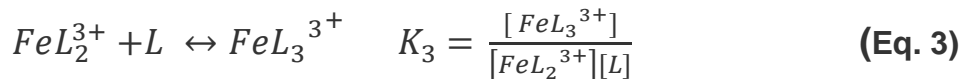
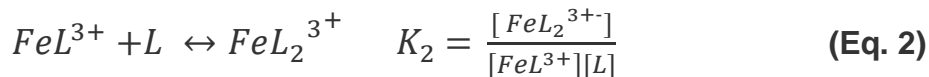
2.1.5 Constante de equilíbrio

A constante de formação do complexo mostra a afinidade, neste caso, entre o ligante e o íon metálico trivalente. Essa constante dá-se por um quociente envolvendo as concentrações ou atividades dos reagentes e produtos que existem na reação em equilíbrio¹⁷.

Investigações anteriores sobre estudo de equilíbrios, reportado por COSTA *et al.*¹⁸, exploram interações entre Zn(II) e Cu(II) com o ácido húmico, através de titulação potenciométrica, calculadas através do software BEST7. A pesquisa atribui constantes de formação, principalmente entre os íons metálicos bivalentes com o grupo orgânico catecol.

No sistema estudado neste trabalho, as combinações do íon férrico com uma série de ligantes monodentados são expressas pelas equações a seguir:





Como $\beta_1 = K_1$ e $\beta_2 = K_1.K_2$ e $\beta_n = K_1.K_2....K_n$, pode-se substituir pela equação global:

$$\beta_n = \frac{[FeL_n^{3+}]}{[Fe^{3+}][L]^n} \quad (\text{Eq. 4})$$

2.2 Micronutrientes

Para o bom funcionamento de todos os tipos de organismos, conta-se com a absorção de nutrientes essenciais para a manutenção do mesmo. Os micronutrientes, de forma geral, são os nutrientes necessários, em uma pequena concentração, para que esta manutenção seja efetiva.¹⁹

Devido ao aumento das práticas agrícolas intensivas, que implicam em uma maior exploração do solo, nota-se a deficiência de macro e micronutrientes em solos. Além desse fator outros influenciam diretamente na biodisponibilidade dos nutrientes essenciais como o cultivo de vegetais, que necessitam de uma maior quantidade de micronutrientes e, há ainda, fatores naturais e antropogênicos que o afetam diretamente. Portanto, estes eventos controlam o crescimento e desenvolvimento das plantas e podem ocasionar uma diminuição na qualidade e produtividade de culturas.^{19,20}

2.2.1 Ferro

O ferro é o elemento traço mais abundante no planeta, porém ele é encontrado na natureza em sua forma iônica +3 devido a sua fácil oxidação em contato com a molécula de O₂ e em meio alcalino é quase sempre encontrado em sua forma precipitada de Fe(OH)₃, o que o torna relativamente indisponível para a absorção. Assim, para fins biológicos, e para ser absorvido pelas plantas, é necessário que esteja complexado ou que ocorra uma redução a íon ferroso. Sabe-se que este micronutriente é de extrema importância, uma vez que, ele é essencial para

fotossíntese sendo um catalisador na biossíntese da clorofila. É um ativador/componente em várias enzimas e é importante para a fixação do nitrogênio, além de realizar a transferência de elétrons em sistemas biológicos.^{21,22}

A deficiência de ferro nas plantas anuais pode inibir seu crescimento. Em arbóreas ocorre a queda das folhas, a diminuição do tamanho dos frutos e o amadurecimento precoce, vitrificação das folhas, entre outros.^{22, 23}

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Determinar as constantes de equilíbrio das interações entre a TDF e o íon metálico Fe(III), verificando a influência do pH para cada espécie. Desta forma, caracterizando os possíveis grupos que interagem com o íon.

3.2 Objetivos específicos

- Quantificar os grupos quelantes presentes na turfa pela técnica de titulação potenciométrica;
- Obter a curva de titulação da TDF, na ausência e na presença do íon férrico, através de titulação potenciométrica;
- Medir, por titulação potenciométrica, a interação do íon metálico com a turfa;
- Identificar, por espectroscopia na região do infravermelho, os possíveis grupos que interagem com o íon férrico;
- Avaliar as interações entre o íon metálico, obtendo a curva de distribuição das espécies em função do pH, através do programa BEST7 e SPECIES.

4 METODOLOGIA

4.1 Soluções

As soluções que foram utilizadas para realizar os experimentos são: FeCl_3 $0,0100 \text{ molL}^{-1}$; KOH $0,100 \text{ molL}^{-1}$ isento de CO_2 e HCl $0,100 \text{ molL}^{-1}$. Os reagentes utilizados são PA de elevado grau de pureza. As soluções foram preparadas com água bidestilada fervida (bidestilada na presença de KMnO_4), mantendo-se a força iônica em $0,100$ de KCl .

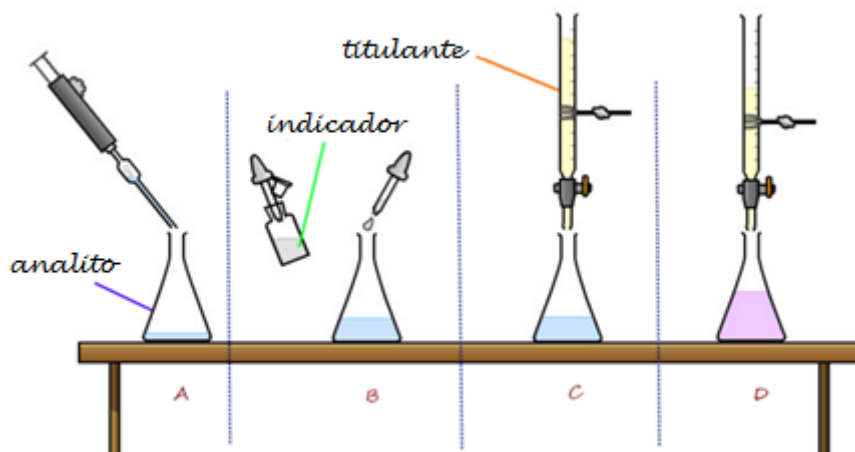
As soluções de KOH e HCl foram padronizadas por titulação potenciométrica enquanto a solução de ferro foi padronizada através do método de titulação clássica.²⁴

4.2 Padronização da solução por titulação clássica

A titulação é uma técnica utilizada para determinar a concentração de uma solução e está entre os métodos analíticos mais precisos. Para realizar esse procedimento é necessário o uso de um reagente padrão, denominado titulante, um indicador químico, que servirá para indicar o ponto de equivalência através da mudança de cor, e a solução em questão, denominada titulado ou analito. A concentração da solução será igual ao volume de reagente padrão necessário para atingir o ponto de equivalência multiplicado pela concentração do mesmo, nas condições estequiométricas.²⁵

Um esquema exemplificando o procedimento é encontrado na **Figura 8**, onde pode-se observar que: Em **A** tem-se a adição do analito em um erlenmeyer, em **B** adiciona-se o indicador na solução a ser analisada, em **C** o titulante, devidamente colocado na bureta, começa a ser gotejado iniciando o processo de titulação sob agitação constante e, finalmente, em **D** nota-se o ponto de equivalência através da mudança de cor da solução.

Figura 8. Esquema do procedimento de titulação clássica.



Fonte: A autora (2015).

4.2.1 Padronização da solução de Fe(III)

A padronização foi realizada pelo método de SCHWARZENBACH *et al.*,²⁴ por titulação direta. Em um erlenmeyer adicionou-se 10,0 mL da solução de Fe(III) e cristais de persulfato, esquentou-se a solução até que entrou em ebulição, posteriormente adicionou-se glicerina com o intuito de deixar a solução com o pH na faixa de 2 - 3. A coloração observada possuía tonalidade azulada e após a titulação com EDTA ($0,0101 \text{ molL}^{-1}$), no ponto de viragem, observou-se uma coloração amarelada. A concentração obtida para a solução de Fe(III) foi de $0,0120 \text{ molL}^{-1}$.

Para que não haja hidrólise do metal trivalente, adicionou-se HCl na solução. A quantidade de ácido adicionado foi determinada quantitativamente pelo método de Gran's¹⁷. Neste método, pega-se os pontos obtidos na titulação potenciométrica e os coloca na seguinte equação:

$$\Phi = (V_0 - V_{\text{KOH}}) \times 10^{-\text{pH}} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde: V_0 é o volume inicial da solução;

V_{KOH} é o volume de base adicionado em cada ponto e

pH é o obtido na titulação para cada específico volume de base adicionada.

Com eles plota-se um gráfico em função do volume de base adicionado, traça-se uma reta que segue a inclinação da curva fazendo-a passar pelo eixo das abcissas. O valor de base obtido é multiplicado pela concentração da base.

4.3 Padronização das soluções por titulação potenciométrica

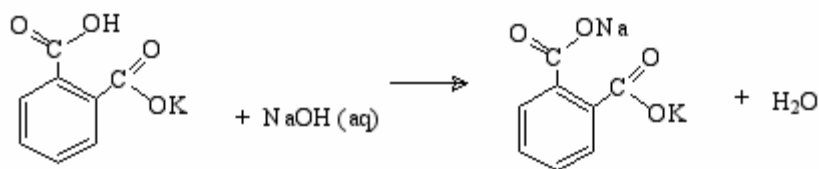
Os métodos potenciométricos baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo considerável de corrente. Para a realização da técnica é necessário o uso de 2 diferentes eletrodos, o de referência e o indicador. O eletrodo de referência precisa ter um potencial conhecido e fixo, como o próprio nome sugere, ele vai servir-nos de referência quanto ao seu potencial. Já o eletrodo indicador desenvolve um potencial induzido pela atividade do analito, assim podemos calcular o potencial da célula.²⁵ O eletrodo utilizado no procedimento foi o de vidro combinado.

A padronização através da titulação potenciométrica pode ser feita de maneira simples, sem a necessidade de um indicador como na titulação clássica. Faz-se uma curva de titulação do volume de base utilizado vs. pH, calculado a segunda derivada tem-se exatamente o ponto de equivalência e assim podemos calcular a concentração da solução em questão.

4.3.1 Padronização das soluções de KOH e HCl

O KOH isento de CO₂ foi preparado previamente com a diluição de ampolas Dilut-it (J.T. Baker Chemical) e padronizado através de titulação potenciométrica com (0,0200 g) biftalato de potássio (Vetec). Achou-se o ponto de equivalência da mistura, de razão 1:1 (**Esquema 2**), e calculou-se a concentração através do número de mols do biftalato e o volume de base utilizado. A concentração obtida foi de 0,0986 molL⁻¹.

Esquema 2. Reação entre o biftalato de potássio e o hidróxido de sódio.



Fonte: Apostila de química analítica quantitativa.²⁶

Padronizou-se o HCl também com titulação potenciométrica, com o KOH (isento de CO₂) previamente padronizado. No meio reacional adicionou-se 20,0 mL de

HCl, 20,0 mL de água bidestilada fervida e 0,290 g de KCl para manter a força iônica da solução em 0,100. A concentração obtida foi de 0,0104 molL⁻¹.

4.4 Preparo da amostra de TDF

Macerou-se cerca de 5,00 g de TDF, extraída da região do Arroio do Silva no estado de Santa Catarina, Brasil, até que atingisse 50,0 mesh de granulometria e adicionou-se 20,0 mL de HCl (0,100 mol.L⁻¹) sob agitação constante por 30 minutos. Filtrou-se a suspensão por gravidade e lavou-se bem com água bidestilada e fervida. Posteriormente, a parte sólida foi liofilizada em um liofilizador da marca Labconco modelo FreeZone 2.5 LiterFreezeDry Systems 7670520 equipado com a bomba de vácuo da Edwards modelo XDS5, até que ficou isenta de água.

4.5 Equipamentos

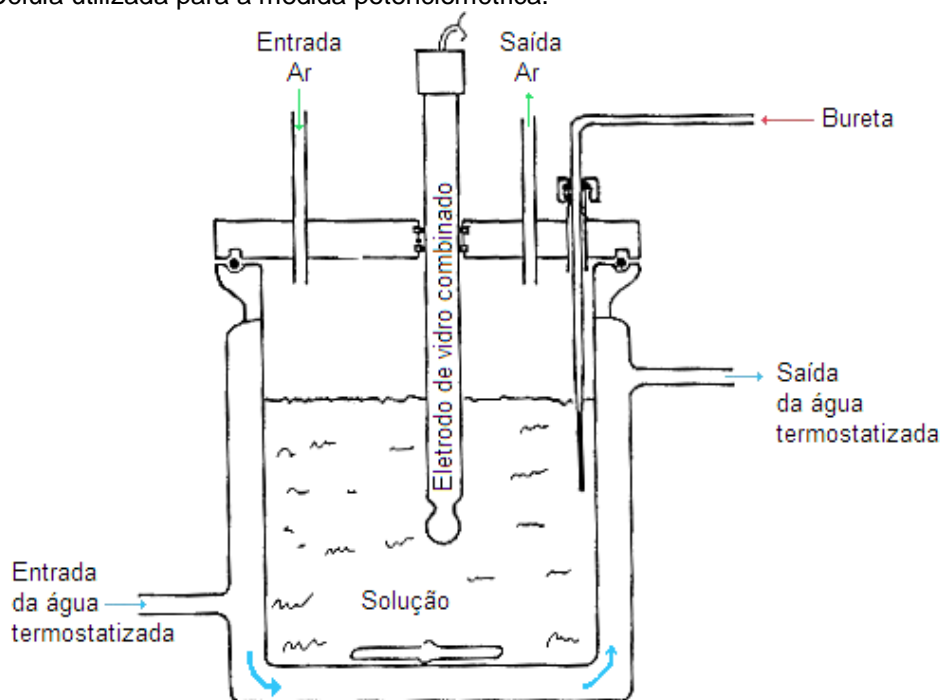
Para as caracterizações foram utilizados os equipamentos descritos nesse tópico.

4.5.1 Titulador potenciométrico

Para medir as constantes de equilíbrio envolvidas nas interações da TDF, na ausência e na presença do íon metálico Fe(III), e caracterizar os grupos quelantes presentes na turfa, foram realizadas titulações potenciométricas através do titulador automático Titrino Plus 350 (Metrohm) que possui um eletrodo combinado de Ag/AgCl calibrado com uma solução de HCl diluída e uma célula de banho termostático Microquímica, modelo MQBTC99-20.

A **Figura 9** mostra o esquema da célula utilizada no processo onde pode-se verificar as entradas e saídas da corrente de argônio, simulando a atmosfera inerte, e a de água termostatizada, que mantém a temperatura fixa, temos também uma bureta por onde é adicionado a base na solução.

Figura 9. Célula utilizada para a medida potenciométrica.



Fonte: MARTELL e MOTEKAITIS (1992), modificado.¹⁷

4.5.2 Espectrofotômetro de Infravermelho

As possíveis interações, em função do pH, entre o íon metálico e os grupos funcionais presentes na turfa, foram também caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro da marca ABB, modelo FTLA 2000, com pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , na central de análises do departamento de química da UFSC.

4.6 Procedimento experimental

4.6.1 Titulação potenciométrica da amostra

Para as titulações potenciométricas direta preparou-se suspensões de turfa ($0,500\text{ g}$), com $20,0\text{ mL}$ água bidestilada, $20,0\text{ mL}$ de HCl ($0,0104\text{ mol L}^{-1}$), $5,000\text{ mL}$ da solução de Fe(III) ($0,0120\text{ mol L}^{-1}$) e $0,290\text{ g}$ de KCl . Essas foram tituladas com KOH ($0,0986\text{ mol L}^{-1}$), isento de CO_2 , até pH $11,0$ em uma célula termostaticada a 25°C . A atmosfera inerte foi feita com argônio em uma pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica. Os parâmetros da titulação são listados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros das titulações potenciométricas.

Parâmetro	Configuração
Incremento de volume de KOH	0,05 mL
Taxa de dosagem	Máx. mL/min
Sinal de desvio	50,0 mV/min
Tempo mín. de espera	480 s
Tempo máx. de espera	600 s
Temperatura	25°C
Velocidade de agitação	6
Condição de parada	pH 11,0

Fonte: A autora (2015).

Nota-se um tempo de espera entre uma adição e outra bastante grande. Essa estratégia é utilizada pois o Fe(III) é um metal de caráter inerte, o que significa que o mesmo leva mais tempo para interagir, demorando para atingir o equilíbrio em cada ponto.

4.6.2 Infravermelho

Para a análise de FTIR as amostras foram isoladas, em diferentes valores de pH (5, 7 e 9). As suspensões de turfa na presença e ausência do metal foram liofilizadas e com elas fez-se as pastilhas de KBr. As análises foram realizadas na central de análises do Departamento de Química da UFSC.

4.7 Programas computacionais

Os dados foram tratados usando o software BEST7, para obtenção das constantes dos equilíbrios detectadas. Para a distribuição das espécies foi utilizado o programa SPECIES e os gráficos foram plotados no programa ORIGIN versão 5.0.

4.7.1 BEST 7

O BEST7 é um dos softwares que calcula com êxito equilíbrios de espécies com múltiplos ligantes na presença de metais ^{27,28,29}. O programa determina as

constantes de estabilidade e/ou de protonação do complexo, além das concentrações dos ligantes presentes.

A metodologia de resolução consiste em um balanço de massa para cada componente presente, resolvendo a equação para as concentrações de prótons e comparando os dados com os valores medidos. Para a otimização das constantes de equilíbrio os valores conhecidos são fixados e a diferença entre o pH medido (experimental) e o pH calculado (teórico) é minimizada pelo método dos mínimos quadrados.

No **Apêndice A** encontra-se a interface do software que mostra seis colunas subsequente as opções oferecidas pelo programa. A coluna 3 indica o volume da base adicionada, a 4 e 5 indicam o pH experimental e o pH teórico, respectivamente, e a coluna 6 apresenta a diferença entre as colunas 4 e 5, sendo esperado valores muito próximos a zero para a minimização do erro.

Para que o mesmo funcione adequadamente é necessário que se insira os valores dos dados de entrada (**Tabela 3**). É de extrema importância saber esses valores, uma vez que o computador se baseará neles para iniciar os cálculos e fornecer os valores de β .

Tabela 3. Dados de entrada fornecidos ao programa BEST7.

Dados de entrada: Volume da amostra;

Milimols de cada componente da turfa;

Milimols de Fe(III);

Milimols de H⁺;

A curva de pH obtida na titulação juntamente com o volume de base adicionado em casa ponto;

Diferença entre pH calculado e o lido;

Concentração da base e

Provável pKa para cada espécie com probabilidade de formar-se ⁱ;

ⁱ As constantes de pKa podem ser obtidas através de bancos de dados, como por exemplo o software NIST³¹ que foi utilizado neste caso. Esse programa consiste em um banco de dados que possui diversas constantes entre diferentes ligantes e íons metálicos, em diferentes temperaturas e forças iônicas.

4.7.2 Species

O software Species³⁰ calcula a curva de distribuição das espécies em função do pH. Os dados fornecidos ao programa são: as concentrações dos ligantes, do metal em questão e os dados obtidos através do programa BEST7 (β). Baseando-se nesses dados e nas seguintes equações, com a constante de formação, onde A é o ligante, A_T é a quantidade total do ligante, H^+A é o complexo e H^+ o próton:

Constante de formação:



$$\beta = \frac{[H^+A]}{[A][H^+]} \text{ (Eq. 7)}$$

A concentração total (A_T) do ligante em qualquer pH:

$$A_T = [A] + [H^+A] \text{ (Eq. 8.)}$$

Resolvendo a equação para o ligante:

Isolando $[AH]$ na **Equação 7** e substituindo na **Equação 8**, temos:

$$A_T = [A] + [A][H^+]\beta \text{ (Eq. 9)}$$

Rearranjando a **Equação 9** em função da concentração do ligante:

$$[A] = \frac{A_T}{1 + [H^+]\beta} \text{ (Eq. 10)}$$

Resolvendo a equação para o complexo:

Isolando $[A]$ na **Equação 7** e substituindo na **Equação 8**, temos:

$$A_T = \frac{[H^+A]}{[H^+]\beta} + [H^+A] \text{ (Eq. 11)}$$

Rearranjando a **Equação 11** em função do complexo:

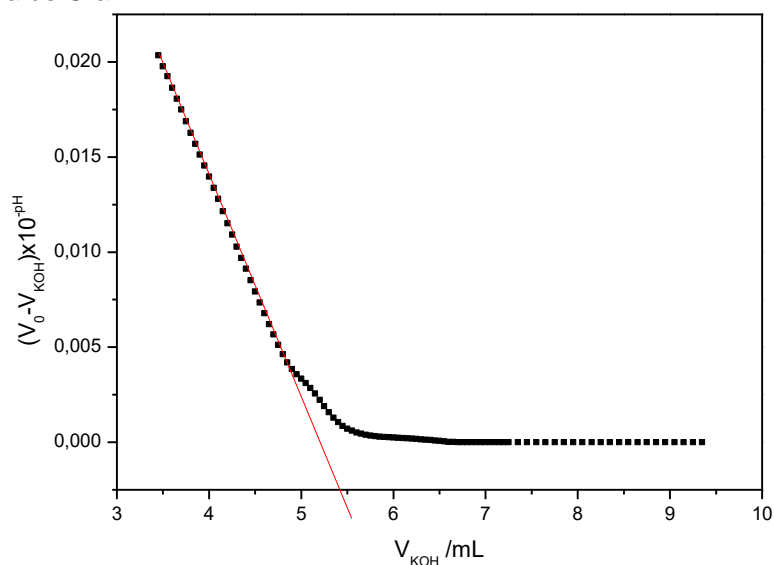
$$[H^+A] = \frac{A_T [H^+]^\beta}{[H^+]^\beta + 1} \text{ (Eq. 12)}$$

O programa consegue calcular a porcentagem de cada espécie formada em função do pH. No experimento o gráfico foi apresentado em função da quantidade total de metal. ³²

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o cálculo da concentração de prótons na solução de ferro utilizou-se o método de Gran. Observa-se na **Figura 10** que a linha extrapolada corta o eixo x em 5,20 mL e através desse valor pôde-se obter a concentração. O valor encontrado através do gráfico foi de 0,512 mmol de H^+ .

Figura 10. Curva de Gran



Fonte: A autora (2015).

A caracterização da turfa foi realizada através da titulação potenciométrica e FTIR. Os valores encontrados nos cálculos das constantes e dos pK_a s são uma média aritmética de 3 titulações. Na **Tabela 4** aparecem os resultados encontrados juntamente com os encontrados na literatura (NIST)³¹ para os grupos isolados.

Tabela 4. Dados obtidos experimentalmente através da titulação potenciométrica e obtidos da literatura.

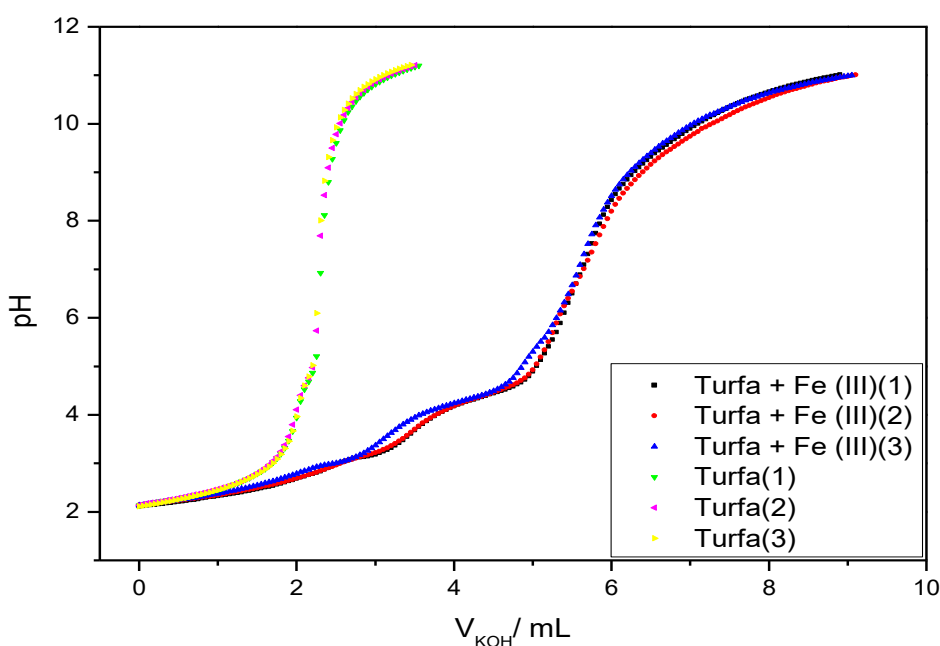
Grupos	Média mmols/g \pm Desvio padrão	Média pK_a	pK_a (literatura)
Fenol	.00977 \pm 7.33x10 ⁻⁴	9,55	9,62
Carboxílico	.00290 \pm 2.05x10 ⁻⁴	6,14	6,33
Catecol	.02151 \pm 1.51x10 ⁻⁴	13,30 21,32	13,30 21,24
Ftálico	.00826 \pm 5.50x10 ⁻⁴	4,68 6,95	4,68 7,44
Salicílico	.02432 \pm 2.51x10 ⁻⁴	13,40 16,71	13,4 16,51
H^+	.1997 \pm 4.08x10 ⁻⁴	-----	

Fonte: A autora (2015) e NIST.

As diferenças observadas de pK_a s entre os dados obtidos na literatura³⁰ e os obtidos experimentalmente podem ser justificadas devido às interações entre as moléculas dos compostos que formam a supramolécula de AH, envolvendo pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, afetando os pK_a s desses grupos. Nas moléculas simples, essas interações não aparecem ou são muito fracas, pois elas estão todas solvatadas por moléculas de água.

Com os dados das titulações, tanto da amostra de turfa sozinha quanto da turfa complexada com o ferro, foi possível plotar um gráfico do pH em função do volume de base adicionado, demonstrado na **Figura 11**.

Figura 11. Titulação potenciométrica da amostra de turfa sozinha e complexada ao íon Fe(III) com KOH ($0.09864 \text{ molL}^{-1}$).



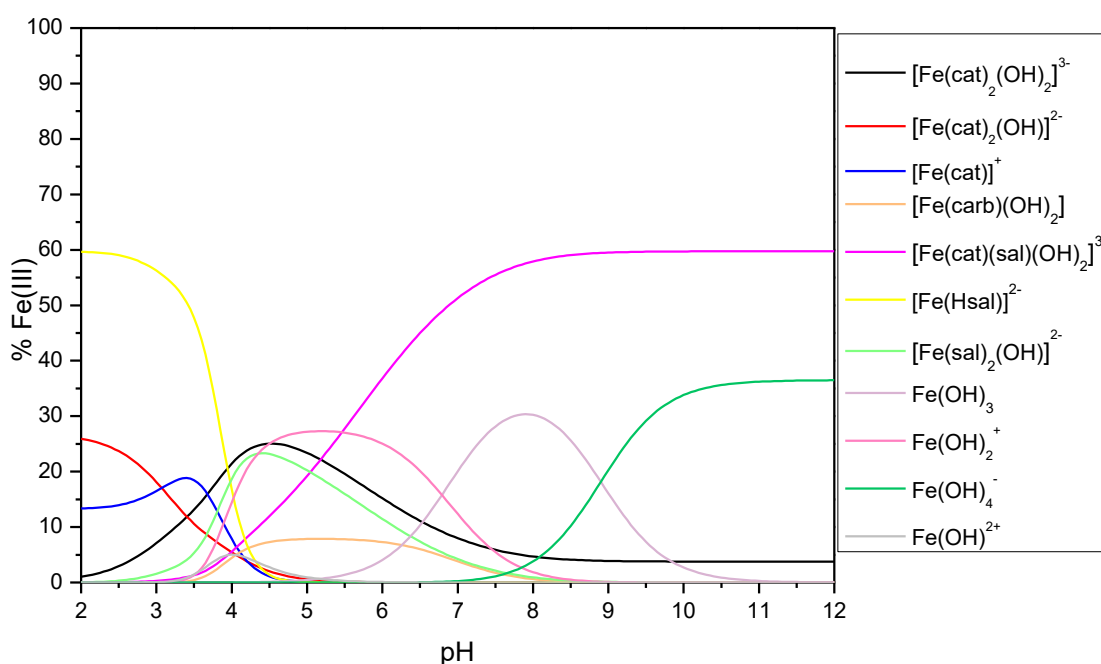
Fonte: A autora (2015).

Pode-se observar que com a adição de ferro obteve-se outro perfil de titulação e isso é um indicativo de que o ferro interagiu com a amostra de turfa. Previamente tinha-se somente um ponto de equivalência e após a interação observa-se dois pontos com regiões tamponadas na faixa de pH próxima a 4.

5.1 Constante de equilíbrio

Com os dados obtidos pela titulação potenciométrica foi possível calcular, através do programa BEST7, as constantes de equilíbrio das espécies formadas. Na **Tabela 5** encontram-se os logs de K para as interações das espécies e na **Figura 12** a curva de distribuição das espécies em função da quantidade total do metal trivalente.

Figura 12. Gráfico de distribuição das espécies em função da quantidade de ferro total. Onde: cat= catecol, sal= ácido salicílico, carb= ácido carboxílico. As constantes de hidrólise do ferro são -2,67, -6,21, -13,00 e -21,90 para as espécies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, respectivamente.³³



Fonte: A autora (2015).

Através do gráfico de distribuição das espécies nota-se, primeiramente, que o íon metálico de estudo interage desde a faixa de pH ácida, isso significa que o mesmo é um ácido de Lewis forte. Pode-se ainda notar que o Fe(III) interage bem com as espécies que possuem oxigênio, por serem bases de Person duras.

As reações de hidrólise do ferro começam a formar-se aproximadamente em pH 3,00. Por essa razão pode-se observar que praticamente todas as espécies formadas possuem grupos hidroxilas na sua composição. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é a que precipita e situa-se na faixa de pH de 5,00 até 10,5, que é responsável por diminuir a

biodisponibilidade de ferro para as plantas. Assim, solos com essa faixa de pH podem não ter ferro suficiente para fornecer para as plantas.

O grupo catecol interage muito bem com o íon metálico trivalente formando 4 espécies distintas, uma delas, que está presente com salicílico na esfera de coordenação do Fe(III) e dois grupos hidróxidos, é a espécie que mais forma chegando a aproximadamente 59,8%. Na faixa de pH ácida nota-se que a espécie protonada do salicílico é a que melhor interage atingindo praticamente 60,0%

O único componente monodentado que interage no sistema é o componente hidrolisado de um grupo carboxílico, porém a mesma não ultrapassa 10% de formação. O que acontece é que quando um componente monodentado interage com o centro metálico, troca-se um ligante pelo componente, quando um componente bidentado interage com o centro metálico dois ligantes estão sendo trocados por um. Assim, os componentes bidentados são os que melhor interagem, pois aumentam a entropia do sistema quando compara-se com componentes monodentados.³⁴

Tabela 5. Quociente e seus devidos logaritmos.

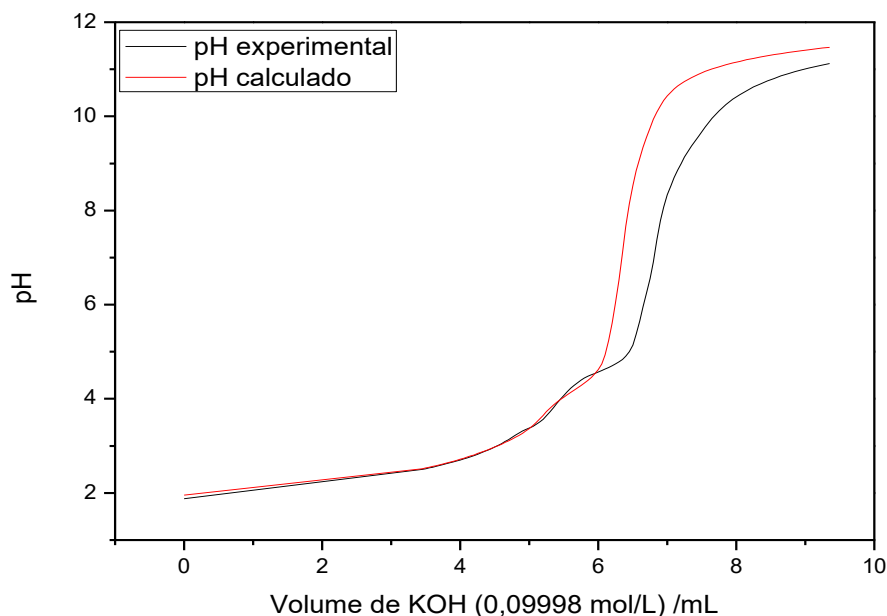
Quociente	Log Quociente
$[\text{Fe}(\text{Carb})(\text{OH})_2]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Carb}][\text{OH}]^2$	-2,027
$[\text{Fe}(\text{Cat})^+]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Cat}^{2-}]$	21,30
$[\text{Fe}(\text{Cat})_2(\text{OH})^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Cat}^{2-}]^2[\text{OH}^-]$	36,91
$[\text{Fe}(\text{Cat})_2(\text{OH})_2^{3-}][\text{H}^+]/[\text{Fe}(\text{Cat})_2(\text{OH})^{2-}]$	-3,401
$[\text{Fe}(\text{HSal})^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Sal}^{2-}][\text{H}^+]$	25,94
$[\text{Fe}(\text{Sal})_2(\text{OH})^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Sal}^{2-}]^2[\text{OH}^-]$	12,41
$[\text{Fe}(\text{Cat})(\text{Sal})(\text{OH})_2^{3-}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Cat}^{2-}][\text{Sal}^{2-}][\text{OH}^-]^2$	33,23

Fonte: A autora (2015).

Através da **Figura 13** pode-se verificar a diferença entre a curva calculada e a curva experimental para o modelo estudado. O que se percebe é que até a região de pH 4 tem-se uma curva teórica muito próxima da curva experimental. Posteriormente tem-se uma região tamponada e subsequentemente a curva desloca-se bastante quando comparada com o teórico. O motivo é a existência da espécie precipitada $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O software utilizado para a modelagem não leva em conta a constante do produto de solubilidade da espécie, sendo assim não é possível melhorar o ajuste da curva. Portanto, as constantes de formação obtidas até a faixa de pH 5 são válidas,

porém as posteriores podem variar uma vez que o software tenta corrigir o erro da precipitação.

Figura 13. Curva modelada, calculada e experimental, através do BEST7.



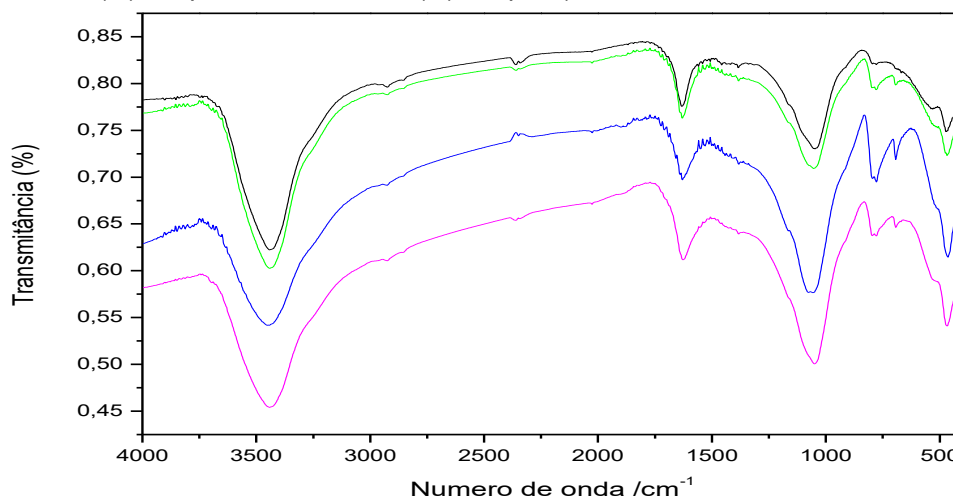
Fonte: A autora (2015).

5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Sabe-se que cada amostra de turfa possui diferentes composições em relação a proporção de matérias húmicas e não húmicas, porém há os mesmos grupos orgânicos presentes, assim pode-se utilizar o espectro de infravermelho de outras turfeiras a fim de comparar de bandas para a caracterização das mesmas.

Na **Figura 14** tem-se o espectro de infravermelho para a amostra da turfa com e sem a presença de Fe(III) em diferentes faixas de pH.

Figura 14. FTIR da turfa e da turfa com Fe(III) em diferentes faixas de pH (• Turfa, • Turfa + Fe(III) em pH 5, • Turfa + Fe(III) em pH 7 e • Turfa + Fe(III) em pH 9).



Fonte: A autora (2015).

As bandas referentes ao comprimento de onda de 2300 cm^{-1} são indicativos de CO_2 proveniente do processo de produção da pastilha de KBr com a amostra. Bandas em 3436 cm^{-1} são associadas aos grupos hidróxidos presentes na turfa (fenóis, ácidos carboxílicos e catecóis); em 1630 cm^{-1} aos grupos com carboxilas (ftálico e salicílico); em 1048 cm^{-1} associa-se ao $\nu\text{C-O}$ dos grupos pertencentes a parte não húmica da turfa, as ligninas, os carboidratos ou açúcares provenientes da decomposição da celulose.^{35, 36}

Na **Tabela 6** observa-se os números de onda para os principais estiramentos observados do espectro de FTIR.

Tabela 6. Deslocamentos das bandas do espectro de FTIR.

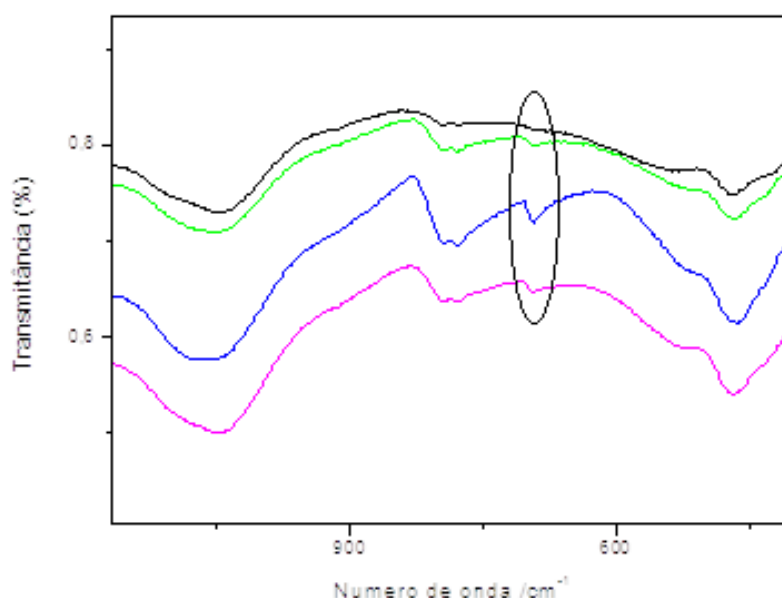
Amostra	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{O-Fe}$
Turfa	3436 cm^{-1}	1630 cm^{-1}	1048 cm^{-1}	-//-
Turfa + Fe(III) pH 5	3436 cm^{-1}	1630 cm^{-1}	1052 cm^{-1}	692 cm^{-1}
Turfa + Fe(III) pH 7	3446 cm^{-1}	1630 cm^{-1}	1064 cm^{-1}	692 cm^{-1}
Turfa + Fe(III) pH 9	3439 cm^{-1}	1627 cm^{-1}	1050 cm^{-1}	692 cm^{-1}

Fonte: A autora (2015).

Os deslocamentos das bandas observados ao adicionar-se o íon metálico Fe(III) são evidências das interações dos grupos presentes na turfa com o mesmo. Pois, quando o íon Fe(III) se liga aos diferentes grupos causa uma interferência na nuvem eletrônica e no tamanho das ligações, assim altera os modos vibracionais, seja no estiramento ou deformação angular, causando o deslocamento da banda.

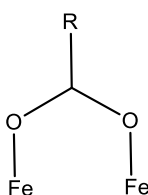
O espectro sugere que se tem uma interação do ferro com algum grupo OH na faixa de pH neutro até alcalino, com grupos C=O em pH alcalino, com C-O na faixa de pH ácida e neutro e surge o aparecimento de uma nova banda em 692 cm^{-1} (**Figura 15**), esse estiramento é referente a espécie formada observada na **Figura 16**, essa espécie é apresenta uma coordenação bidentada-binuclear.³⁶

Figura 15. Banda em 692 cm^{-1} , FTIR.



Fonte: A autora (2015).

Figura 16. $\nu\text{O-Fe}$ em 692 cm^{-1} .



Fonte: CALDEIRA (2005).

Ao decorrer da faixa de pH, observa-se que a maioria das espécies já começa a interagir na faixa ácida e isso é possível uma vez que o íon metálico em estudo é considerado um ácido de Lewis forte. Pode-se perceber através dos cálculos das interações das espécies que desde o início da extensão da faixa de pH tem-se espécies hidróxidas começando a se formar, o que faz sentido ao analisar o espectro de infravermelho ao notar-se sutis diferenças no deslocamento do estiramento de OH.

A medida que constata-se maiores interações com os grupos catecóis tem-se um maior deslocamento da banda devido a espécie ser bidentada.

Tem-se também espécies carboniladas formando complexos desde o pH ácido, observa-se um deslocamento da banda em pH mais alcalino devido a espécie $\text{Fe}(\text{Cat})(\text{Sal})(\text{OH})_2^{3-}$ começar a se formar nessa faixa de pH, aumentando assim a concentração de salicílico, porém a diferença é praticamente irrelevante.

6 CONCLUSÕES

Através das caracterizações realizadas pode-se perceber que íon metálico Fe(III) interage bem com a turfa em toda a extensão de pH, principalmente na região ácida. Conforme o pH aumenta as hidrólises do ferro começam a prevalecer e o ferro em excesso precipita, ficando menos disponível para interagir com a turfa.

O programa BEST7 não demonstrou ser uma ferramenta muito útil quando se tem espécies precipitadas no meio, uma vez que o mesmo não consegue corrigir de forma adequada a matriz, apresentando dados diferentes do demonstrado na curva teórica. Porém, pode-se observar que para os outros meios o mesmo funciona bem.

A turfa se mostrou um bom adsorvente de ferro, não deixando-o ser lixiviado e podendo deixá-lo biodisponível para que as plantas possam absorvê-lo.

7 REFERÊNCIAS

- ¹ FRANCHI, J. G. *et al.* Turfa Utilizada na Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas: Metodologia para Avaliação Laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**. v.33. 255-262p. set/2003;
- ² FUCHSMAN, C. H., **Peat and Water: Aspect of water retention and dewatering in peat**. Springer Science & Business media, 1996. 374p.
- ³ KRUPKEK, F. S., *et al*, **Procedimento analítico para classificação de substâncias húmicas empregadas em fertilizantes organominerais**, Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica e qualidade ambiental, 10, 2013, Santo Antônio de Goiás, *Anais Brasília*: Embrapa, 2013, 401-404p.
- ⁴ MELO, C. A., *et. al*, **Capacidade de complexação e de liberação de micronutrientes em amostras de substancias húmicas de turfas**, Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas: Matéria orgânica e qualidade ambiental, 10, 2013, Santo Antônio de Goiás, *Anais Brasília*: Embrapa, 2013, 377-381p.
- ⁵ IPS- International Peat Society: **WHAT PEAT**. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/what-peat>>. Acessado em: 10 Jun. 2015.
- ⁶ IPS - International Peat Society- **PEATLANDS AND CLIMATE CHANGE**. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/peatlands-and-climate-change>>. Acesso em: 10 jun. 2015.
- ⁷ FUCHSMAN, C. H.; **Peat- Industrial Chemistry and Technology**, Editora Academica Press, p. 279, 1980.
- ⁸ HUAT, B. B. K., *et al*, **Geotechics of organic soils and peat**, CRC Press, 2014. 250p.
- ⁹ TOLEDO, L. M. A. Considerações sobre a turfa no Brasil. Akropolis - **Revista de Ciências Humanas da UNIPAR**, vol. 7, n. 28, p. 27- 41. 1999. Disponível em: <<http://revistas.unipar.br/akropolis/article/viewFile /1765/1534>>. Acesso em: 10 jun. 2015.
- ¹⁰ FRIMMEL, F. H., *et al*. **Humic Substances and their Role in the Environment**. Wiley, Chichester, 271p. 1988
- ¹¹ Da SILVA, M. R. **Estudos Potenciométricos e Fluorométricos dos Equilíbrios Ácido-Bases e da Complexação de Metais com o Obisdien e Substâncias Húmicas. Contaminação pelos Metais em Sedimentos da Ilha De Santa Catarina (Brasil)**. ROCHA. 1996. 220p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 1996.
- ¹² SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. **A state of the art structural concept for humic substances**. Naturwissenschaften, 80, p. 29-30. 1994.

¹³ SILVA FILHO, A. V., Silva, M.I.V. **Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura.**

¹⁴ AREND, Karine. **Determinação de grupos funcionais e estudos das características de complexação de compostos húmicos sedimentares por métodos químicos e potenciometria.** 1999. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

¹⁵ BARTCZAK, P. *et al.*, Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study, **Arabian Journal of Chemistry**, 2015

¹⁶ SILVA, I. R; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, Roberto Ferreira et al. **Fertilidade do solo: Fertilidade do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. Cap. 6. p. 276-374.

¹⁷ MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J., **Determination and use of stability constants**, VCH Publishers, New York, 1992

¹⁸ COSTA, T. G., *et al.*, Equilibrium studies of the interactions of Zn(II) and Cu(II) ions with humic acid by potentiometric titration, IR and fluorescence spectroscopy. **South. Braz. J. Chem.**, 16, 1-10, 2008.

¹⁹ LaborSolo: **Falta de Macro e Micronutrientes Prejudicam a Produção e o Excesso Também.** Disponível em: <<http://www.laborsolo.com.br/site/mercado-agricola/falta-de-macro-e-micronutrientes-prejudicam-producao-e-o-excesso-tambem/>> Acesso em 15 jun. 2015

²⁰ STEVENSON, F. J., **Cycles of soils: carbono, nitrogen, phosshorus, surful, micronutrientes**, John Wiley & Sons, 1999. 427 p.²⁹ PESTANA, M. et al. A caraterização e correção da deficiência de ferro em plantas de morangueiro: novas abordagens. Apresentada ao IV Colóquio Nacional da Produção de Pequenos Frutos.

²¹ CHESWORTH, W., **Encyclopedia of Soil Science**, Springer Science & Business Media, 2007. 902 p.

²² MATSUZAKI, R. T. **Quelatos de ferro afetam o crescimento e a produção de rúcula cultivada em sistema hidropônico.** 2013. 65p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2013.

²³ Micronutriente: **Conhecendo o Ferro.** Disponível em: <<http://www.laborsolo.com.br/site/dris/micronutrientes-conhecendo-o-ferro>> Acesso em: 15 jun. 2015

²⁴ SCHWARZENBACH, G; FLASCHKA, H. **Complexometric titrations.** 2. Ed. Great Britain: Methuen & CO LTD, 1969. 327p.

²⁵ SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica.** 8. ed. São Paulo: Cengage, 2010. 999 p.

- ²⁶ COELHO, L. M., **Apostila de química analítica quantitativa: Roteiro das atividades práticas**. Universidade Federal de Goiás. 57p.
- ²⁷ SZPOGANICZ, B., *et al.* **Caracterização Direta de uma Turfa por Titulação Potenciométrica**. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/35ra/resumos/T0091-1.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2015.
- ²⁸ SIERRA, M. M. S., *et al.* Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. **Anal. Chim. Acta**, 445, 89-90, 2001.
- ²⁹ Motekaitis, R.j. and A.E. Martell, **BEST — A new program for rigorous calculation of equilibrium parameters of complex multicomponent systems**. Canadian Journal of Chemistry, 60: 2403-2409, 1982.
- ³⁰ SPECIES: **A spreadsheet program for modeling speciation of soil solution**. Disponível em: <<http://soils.wisc.edu/facstaff/barak/species.htm>> Acesso em: 19 jun. 2015.
- ³¹ NIST, **NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database**, versão 8.0 para Windows, 2004. Software.
- ³² ALMEIDA, V. R., *et al.*, Equilibrium and Out-Of-Equilibrium Investigation of Proton Exchange and Cu(II) and Zn(II) Complexation on Fungal Mycelium (*Trametes hirsuta*). **J. Braz. Chem. Soc.**, 00, 1-15, 2015.
- ³³ BAES, C. F., **The hydrolysis of cations**, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- ³⁴ MIESSLER, G. L; TARR D. A. **Inorganic Chemistry**. 4. ed. Prentice Hall, 2010. 720p.
- ³⁵ CHAPMAN, S. J., FTIR spectroscopy of peat in and bordering scots pine woodland: relationship with chemical and biological properties, **Soil Biology & Biochemistry**, Scotland, UK, 33, p. 1993-2000, 2000.
- ³⁶ CALDEIRA, L. C., **Estudo da Oxidação de Pirita em meio Alcalino através de Modelagem Termodinâmica e de Análises por Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho e Raman**, 2005, 132f, tese – Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de pós-graduação em engenharia metalúrgica e de minas, Minas Gerais, 2005.

8 APÊNDICES

Apêndice A.

```

MS-DOS Prompt - best7
Microsoft(R) Windows DOS
(C)Copyright Microsoft Corp 1990-2001.

C:\USERS\LAB\DOCUME~1\THUANY\CNPQ20~1\TIT~1.POT\MATRIZES>copy titu3.txt for004.d
at
      1 arquivo(s) copiado(s).

C:\USERS\LAB\DOCUME~1\THUANY\CNPQ20~1\TIT~1.POT\MATRIZES>best7
      PROGRAM "BEST"
      RAMUNAS J. MOTEKAITIS
      VERSION 10/10/91
      REAL*8 VARIABLES

FILE USAGE:
FOR001.DAT - OUTPUT
FOR002.DAT - SCRATCH (components)
FOR003.DAT - SCRATCH (log beta values)
FOR004.DAT - INPUT (original data)
ERROR.DAT - (logging OPTION 31)

Do you want input file ECHO (Y/N) ?
OPTIONS:
14=REMOVE OR ADD DATA
16=SILENT MODE(15=RESTORE)
17=SPEED FACTOR( 0)
18=POINTS( 1 92 1)
19=BETA VALUES
20=MILLIMOLLES
21=NORMALITY BASE( .09864)
22=MILLIMOLLES EXCESS ACID( .00000)
23=INITIAL VOLUME( 45.00000)
24 (RETURN)=END OF CHANGES ?
25=PARABOLIC FUNCTION ?
26=APPORTION REMAINDER HYDROGEN TO EXCESS ACID ?
27=READ CURRENT LOG BETA VALUES ?
28=READ CURRENT MILLIMOLLES ?
29=CORRECTION ON PH CALCD( .599)?
30=AUTOREFINE MILLIMOLLES ?
31=ERROR ANALYSIS ?

20      1      3.150      2.137      2.695      -.558
3       2      3.250      2.156      2.708      -.552
2       3      3.350      2.173      2.720      -.547
2       4      3.450      2.193      2.733      -.540
2       5      3.550      2.212      2.746      -.534
2       6      3.650      2.233      2.759      -.526
2       7      3.750      2.254      2.773      -.519
2       8      3.850      2.276      2.787      -.511
2       9      3.950      2.298      2.802      -.504
2      10      4.050      2.322      2.817      -.495
2      11      4.150      2.348      2.833      -.485
2      12      4.250      2.374      2.849      -.475
2      13      4.350      2.402      2.865      -.463
2      14      4.450      2.430      2.883      -.453
2      15      4.550      2.461      2.900      -.439
2      16      4.650      2.494      2.919      -.425
2      17      4.750      2.529      2.938      -.409
2      18      4.850      2.565      2.958      -.393
2      19      4.950      2.604      2.979      -.375
2      20      5.050      2.645      3.001      -.356
2      21      5.150      2.690      3.024      -.334
2      22      5.250      2.739      3.049      -.310
2      23      5.350      2.790      3.074      -.284
2      24      5.450      2.845      3.101      -.256
2      25      5.550      2.903      3.130      -.227
2      26      5.650      2.966      3.160      -.194
2      27      5.750      3.028      3.193      -.165
2      28      5.850      3.081      3.229      -.148
3      29      5.950      3.128      3.267      -.139
3      30      6.050      3.169      3.309      -.140
3      31      6.150      3.218      3.355      -.137

```